ЦК 382-88

VEB
FILMFABRIK
WOLFEN

Fotochemisches Kombinat

Deutsche
Demokratische
Republik

Техническая информация

ORWO киноплёнки

ORWO плёнки для телевидения

Химический контроль режима обработки

ORWO

киноплёнки

ORWO

плёнки для телевидения

Химический контроль режима обработки

Составители:

Гюнтер Громке

Вольфганг Краузе

Эта брошюра содержит опробованные методики для химического контроля обработки киноплёнок и плёнок для телевидения ORWO. О рецептурах и соответствующей рекомендуемой продолжительности обработки Вы можете узнать из соответствующих «Технических информаций» народного предприятия Фильмфабрика Вольфен.

Вопросы направляйте по адресу:

VEB FILMFABRIK WOLFEN
Fotochemisches Kombinat
Technischer Kundendienst
DDR – 4440 Wolfen 1

СОДЕРЖАНИЕ

стр.	5	ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ
	9	МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ
	10	Анализы проявителя
	27	Анализы фиксажа
	31	Анализы отбеливающих ванн
	36	Специальные анализы
	39	ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ
	40	Титрованные растворы
	46	Растворы индикаторов
	47	Прочие растворы
	50	ИЗМЕРЕНИЕ pH
	50	Общие замечания
	50	Цепь измерения pH
	51	Калибровка цепи измерения и измерение pH

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Химический анализ вместе с сенситометрическим контролем и контролем машинотехнических параметров образует основу для процесса контроля комплекса обработки кинопленок. В предлагаемой брошюре собраны методики анализов, испытанные в течение многих лет и успешно примененные в текущей работе на народном предприятии фильмфабрика Вольфен, Фотохимический комбинат, и на многих, обрабатывающих кинопленку, предприятиях.

Из множества аналитических возможностей были выбраны наилучшие методы по следующим параметрам:

— высокая точность
— простота выполнения
— незначительная потребность в приборах

Поэтому отпадают, например, полярографические, рентгенографические и колориметрические методы. Многочисленные исследования привели к единой системе анализа высокой точности. Она состоит исключительно из объемноаналитических методов. Этим самым сохраняется преимущество, что способ выполнения ограничен одним методом со многими вариантами. Число используемых приборов можно также держать в определенных границах. Тем самым открывается возможность полного аналитического контроля даже для маленьких лабораторий.

Рекомендуемые способы определения основаны на методах ацидиметрии, окислительно-восстановительном титровании и титровании методом осаждения. Точка эквивалентности определяется визуально или потенциометрически.

Основной предпосылкой того, что точность результатов анализа будет соответствовать высоким требованиям, является очень тщательный метод работы. Это начинается с приготовления рабочих растворов, распространяется на подготовку посуды, взятие пробы, выполнение самого анализа вплоть до расчета.

Вновь приготовленный точный раствор всегда необходимо по параллельному титрованию сравнивать со старым для того, чтобы быть уверенным в возможности сравнения с предыдущими результатами. Разница между обоими точными растворами может быть вызвана как старением, так и ошибкой при приготовлении.

Всю посуду, которая используется для пробы или точного раствора, необходимо предварительно ополоснуть дистиллированной водой. Мерная посуда такая как бюретки, пипетки и мерные цилиндры ополаскивается тем же раствором, который должен быть отмерен.

При взятии пробы из проявочной машины необходимо следить за тем, чтобы проба соответствовала всей проявляющей ванне. Отбор производят из хорошо перемешиваемого места ванны. В том случае, если пробу отбирают из крана циркуляционной системы, нужно выпустить сначала приблизительно двойное количество, чтобы исключить ошибки из-за отстоявшегося раствора в кране или из-за выкристаллизовывания. Для надежности результата анализа от каждой пробы рекомендуется проводить два определения. Если результат определений одинаков, можно с большой вероятностью предполагать его правильность. При большой разнице надо проводить третье определение.

Расчет титрований с визуальным указателем конца титрования не труден. Концентрация рассчитывается по известному расходу титранта по соответствующей формуле.

Титрования с потенциометрическим контролем проводятся чаще всего большими порциями титрующего раствора, так что для точного определения конца титрования необходима интерполяция.

В общем для применяемого интерполяционного метода действительны следующие расчетные уравнения:

$$d = \frac{Z \times в}{(а+в)}$$

$$V_Ä = d + V_V$$

d — разница между расходом титранта перед наибольшим скачком потенциала и в точке эквивалентности (мл)
Z — соответствующая добавка титранта между двумя измерениями потенциала (мл)
а — разница потенциала перед наибольшим скачком потенциала (мв)
в — разница потенциала после наибольшего скачка потенциала (мв)
$V_Ä$ — расход титранта в точке эквивалентности (мл)
V_V — расход титранта перед наибольшим скачком потенциала (мл)

Поясним это на примере.

Определение Т 22 по методике Е 11 в проявителе ORWOCOLOR 12 дает следующую таблицу:

Расход 0,05 N раствора нитрита натрия	Потенциал	Разница потенциала
4,0 мл	445 мв	
4,5 мл	449 мв	4 мв
5,0 мл	455 мв	6 мв
5,5 мл	485 мв	30 мв
6,0 мл	497 мв	12 мв

В пределах наибольшего скачка потенциала (разница потенциала 30 мв) — это означает в примере между 5,0 мл и 5,5 мл расхода титранта — должна лежать точка эквивалентности. Для интерполяции результат от умножения соответствующей добавки титранта (0,5 мл) на величину последующего скачка потенциала (12 мв) делится на сумму предыдущего и последующего скачка потенциала (6 мв + 12 мв).

$$d = \frac{0{,}5 \text{ мл} \times 12 \text{ мв}}{(6 \text{ мв} + 12 \text{ мв})} = 0{,}333 \ldots \text{ мл}$$

Этот результат округляется до d = 0,3 мл.

Прибавление этого значения к результату меньшего расхода дает расход в точке эквивалентности.

$$V_{Ä} = 0{,}3 \text{ мл} + 5{,}0 \text{ мл} = 5{,}3 \text{ мл}$$

При условии, что титрующий раствор имеет фактор, равный 1, получают концентрацию Т 22, равную 1,39 г/л.

Все данные относятся, если нет других замечаний, к безводным веществам. Измерение и корректуру общей щелочности или кислотности, а также pH, всегда необходимо проводить только тогда, когда уже выполнены все другие корректуры.

Ряд необходимых химических реактивов является ядами. При работе с такими веществами необходимо следить за соответствующим осторожным обращением. Особую осторожность необходимо соблюдать в обращении со ртутными соединениями (B 32, S 10) и растворимыми соединениями кадмия (B 31).

К менее вредным ядам относятся:

бензол, бром, хлороформ, формальдегид, метанол, нитриты, фенол, растворимые соли серебра, соли цинка, кислоты и щелочи ниже следующих концентраций:

уксусная кислота	ниже 80 %
азотная кислота	ниже 15 %
соляная кислота	ниже 15 %
серная кислота	ниже 15 %
раствор едкого натра	ниже 5 %

В принципе анализируется каждая новая загрузка (свежая или регенерированная). Для непрерывного контроля ванн обработки в проявочной машине необходимо придерживаться точного плана проведения анализа. Имеет смысл вносить результаты анализов во временной последовательности в диаграмму, чтобы в любое время иметь возможность оценить условия проявления и своевременно заметить тенденции к отклонению (рис. 1).

В заключение отметим, что результат анализа сам по себе никогда не может быть критерием качества обработки. Только при согласовании с сенси-

тометрическими результатами при условии постоянства машинных параметров гарантирована надежность проявления.

Титрованные, индикаторные и другие растворы, отмеченные в методиках значками ×, ○ и ▲, описываются более подробно в разделе «Приготовление и стандартизация растворов» после методов анализа.

После каждого расчетного уравнения в скобках приведена желательная точность (рациональное округление) результата. Расход титранта при потенциометрических титрованиях также помечен указанием, до какой точности интерполяция имеет смысл.

Обычно рекомендуемые электроды сравнения серебро-хлорид серебра могут быть заменены каломельными электродами.

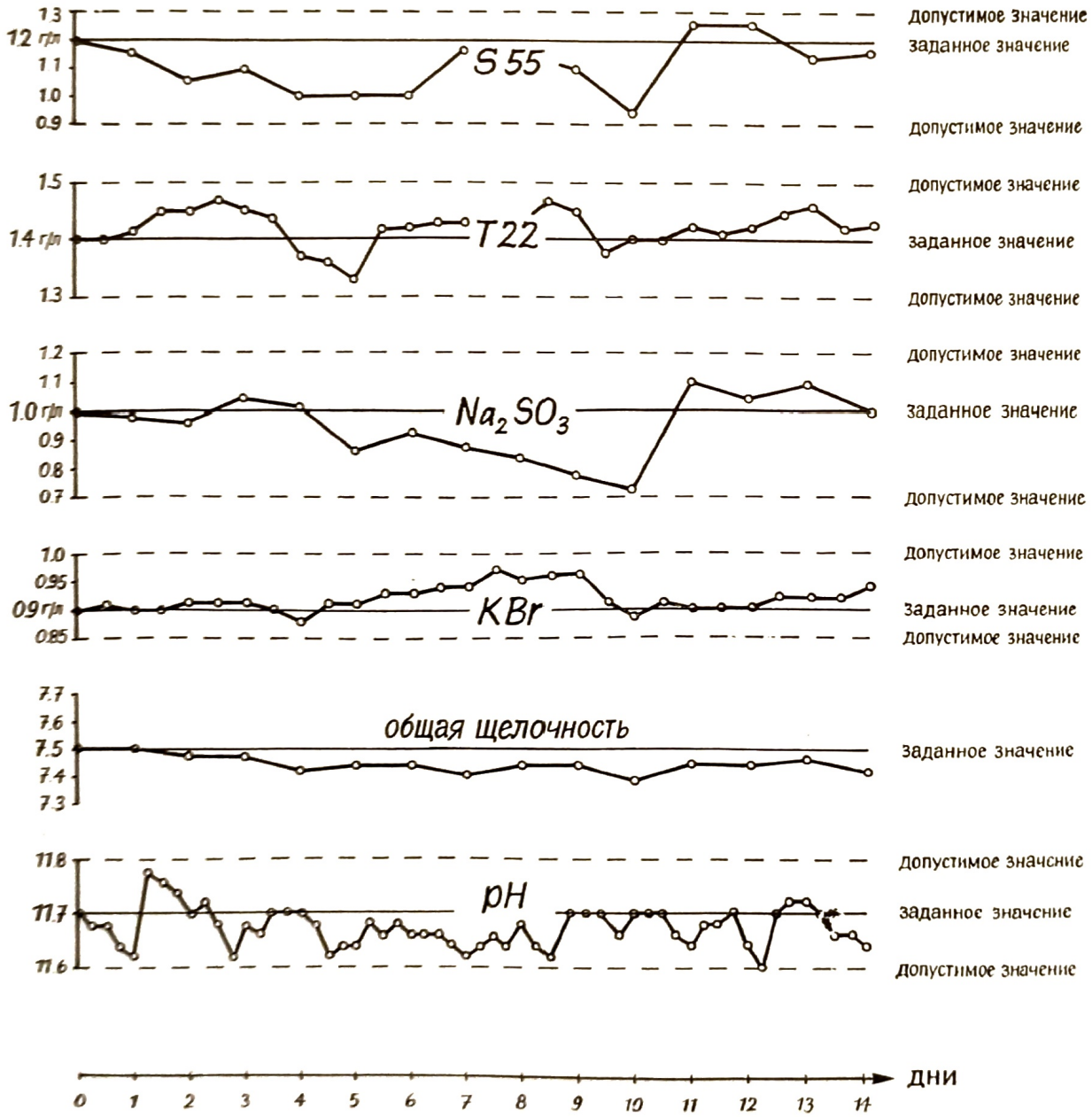


Рис. 1: Диаграмма анализа для проявителя ORWOCOLOR 12 в комплексе обработки NC 3 по методике ORWO — 5188.

МЕТОДИКИ АНАЛИЗОВ

Анализы проявителя

E 11 Потенциометрическое определение T 22 (диэтил-n-фенилендиаминсульфат)

E 12 Цериметрическое определение T 22 (диэтил-n-фенилендиаминсульфат)

E 16 Цериметрическое определение M 143 (монометил-n-аминофенолсульфат) и H 142 (гидрохинон)

E 17 Потенциометрическое определение фенидона (1-фенил-3-пиразолидон) в фенидон-гидрохиноновых проявителях.

E 18 Цериметрическое определение H 142 (гидрохинон) в фенидон — гидрохиноновых проявителях

E 20 Определение общей щелочности

E 30 Потенциометрическое определение бромида калия в проявителях без тиоцианата

E 36 Определение иодида калия

E 37 Потенциометрическое определение бромида калия и тиоцианата калия

E 41 Иодометрическое определение сульфита натрия в цветных проявителях

E 42 Потенциометрическое определение S 55 (гидроксиламинсульфат)

E 46 Иодометрическое определение сульфита натрия в черно-белых проявителях

Анализы фиксажа

F 10 Иодометрическое определение тиосульфата натрия и сульфитов

F 15 Иодометрическое определение тиосульфата натрия в фиксажах без сульфита

F 50 Потенциометрическое определение серебра

Анализы отбеливающих ванн

B 11 Иодометрическое определение феррицианида калия

B 12 Иодометрическое определение бихромата калия

B 31 Потенциометрическое определение бромида калия в отбеливающих ваннах феррицианидом калия

B 32 Потенциометрическое определение бромида калия в отбеливающих ваннах бихроматом калия

B 50 Потенциометрическое определение ферроцианида калия

Специальные анализы

S 10 Определение остатков тиосульфата натрия в пленке

S 20 Определение общей кислотности

Методика анализа Е 11

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Т 22 (диэтил-п-фенилендиамин-сульфат)

Т 22 экстрагируется из раствора проявителя бензолом и титруется раствором нитрита натрия в солянокислом растворе. При этом Т 22 диазотируется натритом натрия. Точка эквивалентности определяется потенциометрически системой электродов из платины и серебра- хлорида серебра.

А. Приборы

1	прибор для измерения pH	
1	платиновый электрод	
1	электрод серебро-хлорид серебра	
1	мешалка	
1	химический стакан	400 мл
2	делительные воронки	250 мл
1	мерный цилиндр	100 мл
1	мерный цилиндр	25 мл
1	пипетка	50 мл
1	бюретка	50 мл

Б. Реактивы

бромид калия — KBr
карбонат калия — K_2CO_3
бензол — C_6H_6
соляная кислота 3,6 % (конц. HCl : вода = 1:9)
× 0,05 N раствор нитрита натрия — $NaNO_2$

В. Проведение анализа

50 мл цветного проявителя переносят пипеткой в делительную воронку и насыщают 14 г бромида калия и 9 г карбоната калия. После растворения веществ прибавляют 25 мл бензола. После интенсивного перемешивания дают отстояться и отделяют водный слой от бензольного. Для количественного выделения проявителя из водного слоя экстрагируют вторично 25 мл бензола. Бензольный слой из второй делительной воронки прибавляют в первую. Объединенные бензольные вытяжки экстрагируются дважы 100 мл 3,6%-ной соляной кислоты. Солянокислые вытяжки помещаются в химический стакан и после этого титруются при перемещивании 0,05 N раствором нитрита натрия порциями по 0,5 мл. Установление конечной точки проводят потенциометрически системой электродов платина-/серебро-хлорид серебра.

Г. Расчет

1 мл 0,05 N раствора нитрита натрия ≙ 13,150 мг Т 22
V × F × 0,263 = г Т 22/л (± 0,01 г/л)
V — расход 0,05 N раствора нитрита натрия (± 0,1 мл)
F — фактор 0.05 N раствора нитрита натрия

Методика анализа Е 12

ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Т 22 (диэтил-п-фенилендиаминсульфат)

Т 22 изолируется от остальных составных частей раствора проявителя экстрагированием хлороформом. Экстракт подкисляется и титруется раствором церия (IУ) по ферроину.
Конец титрования можно определить и потенциометрически.

А. Приборы

1 мешалка	
1 химический стакан	400 мл
2 делительные воронки	250 мл
1 мерный цилиндр	50 мл
1 мерный цилиндр	25 мл
1 пипетка	25 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

Хлороформ — $CHCl_3$
▲ I N серная кислота — H_2SO_4
○ раствор ферроина
╳ 0,05 N раствор церия (IУ) — $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$

В. Проведение анализа

25 мл цветного проявителя переносят пипеткой в делительную воронку и прибавляют 25 мл хлороформа. После тщательного встряхивания (1—2 мин.) дают хлороформу осесть и выпускают во вторую делительную воронку. Незначительному количеству пены, которая может образоваться на границе раздела, дают вытечь с хлороформом.
Остающийся в первой делительной воронке водный слой экстрагируется повторно примерно 25 мл хлороформа. Хлороформенному слою вновь дают осесть и сливают к первой порции во вторую делительную воронку. После повторного встряхивания хлороформенный раствор переносится в химический стакан, причем пена должна остаться в воронке. К хлороформенному экстракту прибавляют 50 мл приблизительно I N серной кислоты и две капли раствора ферроина и титруют 0,05 N раствором церия (IУ) до изменения окраски из желто-красной в сине-зеленую. После окончания титрования сине-зеленое окрашивание не должно исчезать в течение по крайней мере 30 секунд.

Г. Расчет

1 мл 0,05 N раствора церия (IУ) ≙ 6,575 мг Т 22
V ╳ F ╳ 0,263 = г Т 22/л (± 0,01 г/л)
V — расход 0,05 N раствора церия (IУ)
F — фактор 0,05 N раствора церия (IУ)

Методика анализа Е 16

ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ М 143 (монометил-п-аминофенолсульфат) И Н 142 (гидрохинон)

М 143 и Н 142 экстрагируются из проявителя этиловым эфиром уксусной кислоты. М 143 экстрагируется из органического слоя раствором сульфата в серной кислоте. Оба вещества титруются отдельно церимет рически.

А. Приборы

1 мешалка	
1 химический стакан	400 мл
1 химический стакан	250 мл
2 делительные воронки	250 мл
3 мерных цилиндра	50 мл
1 пипетка	50 мл
2 пипетки	25 мл
1 пипетка	10 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

▲ фосфатный буферный раствор pH 7,9
▲ этиловый эфир уксусной кислоты (насыщенный водой) - $CH_3COOC_2H_5$
▲ раствор сульфата в серной кислоте
▲ 7 N серная кислота — H_2SO_4
метанол — CH_3OH
○ раствор ферроина
╳ 0,05 N раствор церия (IУ) — $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$

В. Проведение анализа

25 мл проявителя переносят пипеткой в делительную воронку и добавляют также пипеткой 25 мл буферного раствора и 50 мл этилового эфира уксусной кислоты. Если при добавлении этилацетата из водного раствора выпадают соли, повторяют определение, разбавив предварительно 25 мл дистиллированной воды. Встряхивают 15 секунд, дают 30 секунд отстояться и сливают нижний водный слой по возможности полностью во вторую делительную воронку. При этом необходимо следить за тем, чтобы не было потерь органического слоя. Для полного выделения веществ из водного раствора экстрагируют вторично 50 мл этилацетата. Нижний слой отбрасывают, причем опять необходимо следить за точным разделением.

После этого содержание второй делительной воронки переводят в первую и добавляют пипеткой 10 мл буферного раствора. После разделения слоев в течение 10 секунд интенсивно встряхивают. Нижний слой опять отделяют как можно полнее, причем от верхнего слоя, который содержит М 143 и Н 142, ничего не должно быть потеряно.

Для отделения M 143 в делительную воронку прибавляют 35 мл раствора сульфата в серной кислоте, встряхивают 15 секунд, дают 30 секунд отстояться и затем тщательно сливают нижний слой, который содержит M 143, в химический стакан на 250 мл, в который предварительно были отмерены 50 мл 7 N серной кислоты. К этому раствору добавляют 3 капли раствора ферроина. Затем титруют M 143 при перемешивании 0,05 N раствором церия (IV) до перехода окраски от красной в зеленую. После достижения точки эквивалентности красный цвет раствора не должен появляться в течение 15 секунд.

Верхний слой в делительной воронке, который содержит H 142, выливают в химический стакан на 400 мл, в котором находятся по 50 мл метанола и 7 N серной кислоты. Титрование проводят аналогично определению M 143.

Г. Расчет

При расчете необходимо учесть две поправки.

а) При отделении M 143 от H 142 немного M 143 остается в эфирном слое и, наоборот, немного H 142 в водном слое.

б) В глухом опыте расходуется определенное количество раствора церия (IV).

1 мл 0,05 N раствора церия (IV) $\hat{=}$ 4,305 мг M 143 (без поправки)
$\hat{=}$ 2,753 мг H 142 (без поправки)

Содержание M 143:

$V_m \times F \times 0{,}172 - H \times 0{,}029 - 0{,}03 =$ г M 143/л ($\pm$ 0,01 г/л)

Содержание H 142:

$V_h \times F \times 0{,}110 - M \times 0{,}010 - 0{,}03 =$ г H 142/л ($\pm$ 0,01 г/л)

V_m — расход 0,05 N раствора церия (IV) для определения M 143

V_h — расход 0,05 N раствора церия (IV) для определения H 142

F — фактор 0,05 N раствора церия (IV)

M — примерное содержание M 143

H — примерное содержание H 142

$H \times 0{,}029$ и $M \times 0{,}010$ являются поправками по пункту а, в то время как абсолютный член 0,03 представляет собой значение глухого опыта по пункту б. Эти уравнения имеют силу только для проб проявителя объемом 25 мл.

Методика анализа E 17

ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Н 142 (гидрохинон) В ФЕНИДОН-ГИДлидон) В ФЕНИДОН-ГИДРОХИНОНОВЫХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

Фенидон титруется селективно без предварительного экстрагирования из проявителя в сернокислой среде раствором феррицианида калия. Для определения конечной точки используются электроды из платиновой проволоки и серебра-хлорида серебра. Гидрохинон и йодид калия не мешают определению. Остатки сульфита натрия, находящегося в кислом растворе в виде кислой соли, маскируются формальдегидом.

А. Приборы

1	прибор для измерения pH	
1	электрод из платиновой проволоки	
1	электрод серебро-хлорид серебра	
1	мешалка	
1	химический стакан	250 мл
1	мерный цилиндр	50 мл
1	пипетка	50 мл
1	пипетка	2 мл
1	бюретка	50 мл

Б. Реактивы

▲ 7 N серная кислота — H_2SO_4
раствор формальдегида 30 % — HCHO
× 0,01 N раствор феррицианида калия — $K_3[Fe(CN)_6]$

В. Проведение анализа

50 мл проявителя переносят пипеткой в низкий химический стакан и прибавляют 30 мл 7 N серной кислоты и 2 мл раствора формальдегида (под тягой!).
Приготовленную таким образом пробу титруют тотчас же 0,01 N раствором феррицианида калия. Для определения точки перехода используются электроды из платиновой проволоки и серебра-хлорида серебра.
Начальный потенциал находится примерно при + 250 до + 280 мв. Титрующий раствор прибавляют по миллилитрам. Титровать пробу можно быстро. О приближении точки эквивалентности говорит замедление снижения потенциала и увеличение отклонения стрелки. Скачок потенциала в точке эквивалентности составляет примерно 50—70 мв, однако он часто распределяется на две порции титранта. В этом случае за конечную точку титрования принимают среднее значение. После перехода точки эквивалентности потенциал относительно долго остается постоянным, прежде чем он снова начинает медленно уменьшаться.

От израсходованного объема следует вычесть 0,5 мл на глухой опыт. Титрование следует проводить под тягой или, по крайней мере, в комнате с хорошей вентиляцией.

При применении магнитной мешалки надо следить за исправностью магнитика, так как в противном случае железо растворяется и мешает титрованию.

Г. Расчет

1 мл 0,01 N раствора феррицианида калия $\triangleq$ 0,811 мг фенидона

$(V - 0{,}5) \times F \times 0{,}016 =$ г фенидона/л ($\pm$ 0,01 г/л)

V — расход 0,01 N раствора феррицианида калия ($\pm$ 0,5 мл)

F — фактор 0,01 N раствора феррицианида калия

Методика анализа E 18

ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Н 142 (гидрохинон) В ФЕНИДОН-ГИДРОХИНОНОВЫХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

Н 142 экстрагируется из проявителя этиловым эфиром уксусной кислоты и титруется затем цериметрически. Так как одновременно титруется и содержащийся в проявителе фенидон, необходимо ввести соответствующую поправку.

А. Приборы

1 прибор для измерения pH	
1 цепь измерения pH	
1 химический стакан	100 мл
2 делительные воронки	125 мл
1 мерный цилиндр	100 мл
2 мерных цилиндра	50 мл
1 коническая колба	500 мл
1 пипетка	10 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

▲ 7 N серная кислота — H_2SO_4
▲ 1 N серная кислота
▲ фосфатный буферный раствор pH 7,9
этиловый эфир уксусной кислоты (насыщенный водой) — $CH_3COOC_2H_5$
метанол — CH_3OH
○ раствор ферроина
╳ 0,1 N раствор церия (IУ) — $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot H_2O$

В. Проведение анализа

10 мл проявителя переносят пипеткой в химический стакан и подкисляют 1 N серной кислотой до pH 7. Этот раствор помещается в делительную воронку и после прибавления 25 мл фосфатного буферного раствора трижды экстрагируется этиловым эфиром уксусной кислоты порциями по 30 мл в течение одной минуты. Дают по крайней мере две минуты для расслаивания и тщательно отделяют водную фазу. После последней экстракции ее отбрасывают.

Объединенные этилацетатные вытяжки встряхивают с 10 мл фосфатного буферного раствора. Слой буферного раствора отделяют и отбрасывают. Органический слой выливают в коническую колбу, в которой находятся 50 мл 7 N серной кислоты и 60 мл метанола.

После прибавления трех капель раствора ферроина проводится титрование 0,1 N раствором церия (IУ) до перехода окраски от красной в светло-зеленую.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора церия (IУ) $\triangleq$ 5,506 мг H 142 (без поправки)

Так как происходит одновременное титрование фенидона, необходима поправка.

Кр $=$ 1,233 $\times$ M

Кр — поправка на фенидон

M — концентрация фенидона в г/л

(V — Кр) $\times$ F $\times$ 0,551 $=$ г H 142/л ($\pm$ 0,01 г/л)

V — расход 0,1 N раствора церия (IУ)

F — фактор 0,1 раствора церия (IУ)

Методика анализа E 20

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Сумма основно реагирующих буферных веществ охватывается при определении общей щелочности. Определенный объем раствора обработки титруют 0,1 N соляной кислотой по метилоранжу. В точке перехода буферные вещества нейтрализуются. Общая щелочность выражается относительной величиной, рассчитанной на один миллилитр образца.

А. Приборы

1 коническая колба (с широким горлом)	300 мл
1 мерная колба	100 мл
2 пипетки	10 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

○ Раствор метилоранжа
× 0,1 N соляная кислота — HCl

В. Проведение анализа

10 мл раствора обработки переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл и разбавляют дистиллированной водой точно до метки. К 10 мл этого раствора, отобранным пипеткой в коническую колбу, прибавляется приблизительно 100 мл дистиллированной воды. Затем проводится титрование 0,1 N соляной кислотой по метилоранжу до перехода окраски от оранжевой в красную.

Г. Расчет

V × F = общая щелочность (± 0,1)
V — расход 0,1 N соляной кислоты
F — фактор 0,1 N соляной кислоты

Методика анализа E 30

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДА КАЛИЯ В ПРОЯВИТЕЛЯХ БЕЗ ТИОЦИАНАТА

Бромид калия титруется потенциометрически в кислой среде раствором нитрата серебра по методу осаждения.

А. Приборы

1 прибор для измерения pH
1 серебряный электрод
1 электрод серебро-хлорид серебра
1 мешалка

1 химический стакан	400 мл
1 мерный цилиндр	25 мл
1 пипетка	20 мл
1 бюретка	25 мл

Б. Реактивы

▲ 1 N серная кислота — H_2SO_4
× 0,1 N раствор нитрата серебра — $AgNO_3$

В. Проведение анализа

20 мл проявителя переносят пипеткой в химический стакан, разбавляют дистиллированной водой до 200 мл, после чего прибавляют 25 мл 1 N серной кислоты. Этот раствор титруется потенциометрически 0,1 N раствором нитрата серебра с серебряным электродом при перемешивании порциями по 0,2 мл. Необходимо следить за тем, чтобы скачок по бромиду находился в пределах между 100 и 200 мв.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора нитрата серебра ≙ 11,901 мг бромида калия
V × F × 0,595 = г бромида калия/л (± 0,01 г/л)
V — расход 0,1 N раствора нитрата серебра (± 0,05 мл)
F — фактор 0,1 N раствора нитрата серебра

Методика анализа E 36

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДИДА КАЛИЯ

Из подкисленного раствора проявителя часть галогенидов осаждается раствором нитрата серебра. Иодид осаждается количественно в виде иодида серебра вследствие его низкой растворимости вместе с бромидом серебра. Отделенные галогениды серебра переводятся в растворимое состояние и иодид окисляется бромом до иодата. Избыток брома связывается фенолом и иодат превращается в иод под действием иодида калия. Выделившийся иод титруется по крахмалу раствором тиосульфата натрия.

А. Приборы

1 прибор для получения водяного пара
1 отсасывающее устройство
1 тигель с фильтрующим дном G 4
1 высокий химический стакан 100 мл
1 коническая колба 500 мл
1 коническая колба 300 мл
1 мерный цилиндр 50 мл
1 пипетка 100 мл
1 бюретка 25

Б. Реактивы

▲ 2 N серная кислота — H_2SO_4
▲ 7 N серная кислота — H_2SO_4
▲ 0,1 N раствор бромида калия — KBr
азотная кислота 33 % — HNO_3
раствор едкого натра 10 % — NaOH
раствор фенола 5 % — C_6H_5OH
✕ 0,1 N раствор нитрата серебра — $AgNO_3$
▲ раствор брома
цинк, гранулят чда
гидразингидрат чда
иодид калия чда
○ Раствор крахмала
✕ 0,1 N раствор тиосульфата натрия — $Na_2S_2O_3$
(для ежедневного приготовления 0,01 N раствора тиосульфата натрия)

В. Проведение анализа

100 мл раствора проявителя переносят пипеткой в коническую колбу на 500 мл и добавляют 50 мл 0,1 N раствора бромида калия и 30 мл 7 N серной кислоты. Через этот раствор пропускается водяной пар до исчезновения окраски (примерно 10 мин.). Затем прибавляются 25 мл 0,1 N раствора нитрата серебра. Для осаждения выделяющегося осадка колбу ставят приблизительно на один час на паровую баню, после чего раствор становится прозрачным. Галогениды серебра фильтруются че-

рез тигель с фильтрующим дном G 4 и промываются сначала 33%-ной азотной кислотой и затем дважды дистиллированной водой. Тигель ставится в высокий химический стакан. В зазор между стенками стакана и тиглем наливают дистиллированную воду примерно до 15 мм выше дна тигля. В тигель прибавляют сначала 3 мл 10%-ного раствора едкого натра, затем два кусочка гранулированного цинка и 2—3 капли гидрата гидразина и оставляют реагировать на паровой бане примерно 3 часа, причем химический стакан закрывается часовым стеклом. После этого пробу снимают с паровой бани, добавляют в тигель еще один кусочек гранулированного цинка и одну каплю гидрата гидразина и после осторожного перемешивания покачиванием оставляют на ночь при комнатной температуре.

Затем тигель осторожно вынимается из стакана и его внешние стенки ополаскиваются дистиллированной водой, которую собирают в тот же стакан. После этого содержимое тигля переводится с помощью отсасывающего устройства в коническую колбу на 300 мл. В заключение тигель ополаскивается содержимым химического стакана и дистиллированной водой.

К содержимому колбы добавляют по каплям раствор брома до появления слабой, но устойчивой окраски брома. Осветляют через одну минуту прибавлением по каплям 5%-ного фенольного раствора и добавляют небольшой его избыток (3—4 капли). Затем прибавляют последовательно 5 мл 2 N серной кислоты и 0,5 г иодида калия, оставляют 3—5 мин. стоять и титруют после прибавления 10 мл раствора крахмала 0,01 N раствором тиосульфата натрия до полного исчезновения окраски.

Г. Расчет

1 мл 0,01 N раствора тиосульфата натрия $\triangleq$ 0,2766 мг иодида калия*

$V \times F \times 2{,}771 =$ мг иодида калия/л ($\pm$ 0,1 мг/л)

V — расход 0,01 N раствора тиосульфата натрия

F — фактор 0,01 N раствора тиосульфата натрия

* при прямом тировании:

1 мл 0,01 N раствора тиосульфата натрия $\triangleq$ 1,660 мг иодида калия

Методика анализа E 37

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДА КАЛИЯ И ТИОЦИАНАТА КАЛИЯ.

Проявитель титруется потенциометрически раствором нитрата серебра по методу осаждения. При этом содержание бромида и тиоцианата калия определяется как сумма. При прибавлении к проявителю этанола растворимость образующегося при титровании тиоцианата серебра повышается настолько, что в последующем титровании бромид калия может быть определен селективно. Содержание тиоцианата калия определяется по разности между этими титрованиями.

А. Приборы

1 прибор для измерения pH
1 серебряный электрод
1 электрод серебро-хлорид серебра
1 мешалка

1 химический стакан	250 мл
1 мерный цилиндр	50 мл
1 пипетка	10 мл
1 бюретка	25 мл

Б. Реактивы

▲ 7 N серная кислота — H_2SO_4
Этанол — C_2H_5OH
персульфат калия чда — $K_2S_2O_8$
калиево-алюминиевые квасцы — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
╳ 0,1 N раствор нитрата серебра — $AgNO_3$

В. Проведение анализа

1. Определение суммы

10 мл проявителя переносят пипеткой в химический стакан. К ним прибавляют 25 мл 7 N серной кислоты и разбавляют дистиллированной водой примерно до 100 мл. Затем прибавляют персульфат калия марки чда и калиево-алюминиевые квасцы такой же чистоты. Титруют потенциометрически при перемешивании 0,1 N раствором нитрата серебра порциями по 0,2 мл.

2. Определение бромида

10 мл проявителя с помощью пипетки переносят в химический стакан и добавляют 25 мл 7 N серной кислоты. Затем разбавляют этанолом примерно до 150 мл. К этому раствору прибавляют по 3—4 г персульфата калия и калиево-алюминиевых квасцов марки чда. Титруют потенциометрически 0,1 N раствором нитрата серебра порциями по 0,2 мл при перемешивании. Чтобы не ошибиться при определении точки эквивалентности, следует построить калибровочную кривую.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора нитрата серебра $\triangleq$ 11,901 мг бромида калия/л

1 мл 0,1 N раствора нитрата серебра $\triangleq$ 9,718 мг тиоцианата калия/л

$V_2 \times F \times 1{,}190$ = г бромида калия/л ($\pm$ 0,01 г/л)

$(V_1 - V_2) \times F \times 0{,}972$ = г тиоцианата калия/л ($\pm$ 0,01 г/л)

V_1 — расход 0,1 N раствора нитрата серебра — определение суммы ($\pm$ 0,05 мг)

V_2 — расход 0,1 N раствора нитрата серебра — определение бромида

F — фактор 0,1 N раствора нитрата серебра

Методика анализа E 41

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИТА НАТРИЯ В ЦВЕТНЫХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

Сульфит натрия определяется в подкисленном проявителе прямым иодометрическим титрованием по крахмалу.

А. Приборы

1 коническая колба	300 мл
1 мерный цилиндр	25 мл
1 пипетка	5 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

Соляная кислота 10 % — HCl

○ раствор крахмала

× 0,1 N раствор иода — J_2

В. Проведение анализа

5 мл 0,1 N раствора иода помещают в коническую колбу, разбавляют небольшим количеством кипяченой дистиллированной воды и подкисляют 15 мл 10%-ной соляной кислоты. После прибавления 2—3 мл раствора крахмала титруют проявителем до исчезновения синей окраски.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора иода ≙ 6,302 мг сульфита натрия/л

$$\frac{F \times 31{,}5}{V} = \text{г сульфита натрия/л } (\pm 0{,}01 \text{ г/л})$$

V — расход проявителя

F — фактор 0,1 N раствора иода

Методика анализа E 42

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ S 55 (гидроксиламинсульфат)

К проявителю после установления точного значения pH прибавляют раствор формальдегида. Немного погодя образовавшиеся в реакции ионы водорода оттитровывают потенциометрически раствором едкого натра.

А. Приборы

1 прибор для измерения pH
1 стеклянный электрод
1 электрод серебро-хлорид серебра
1 мешалка
1 химический стакан 250 мл
1 пипетка 50 мл
1 пипетка 10 мл
1 бюретка 25 мл

Б. Реактивы

▲ 7 N серная кислота — H_2SO_4
▲ 0,1 N серная кислота — H_2SO_4
▲ 6%-ный раствор формальдегида pH 3,9 — HCHO
октиловый спирт (пеногасящее средство) — $C_8H_{17}OH$
× 0,1 N раствор едкого натра

В. Проведение анализа

50 мл проявителя переносят пипеткой в химический стакан и разбавляют 20 мл дистиллированной воды. Раствор при постоянном перемешивании подкисляют, сначала 7 N серной кислотой до pH 4,5, а затем 0,1 N серной кислотой точно до pH 3,9. Установление pH контролируется по стеклянному электроду. При образовании пены добавляют 2 капли октилового спирта.
Затем прибавляют 10 мл 6%-ного раствора формальделида (с установленным pH 3,9).
Спустя три минуты титруют 0,1 N раствором едкого натра до pH 3,9.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора едкого натра ≙ 8,409 мг S 55
V × F × 0,168 = г S 55/л (± 0,01 г/л)
V — расход 0,1 N раствора едкого натра
F — фактор 0,1 N раствора едкого натра

Методика анализа E 46

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИТА НАТРИЯ В ЧЕРНО-БЕЛЫХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

Определенное количество раствора иода частично восстанавливается сульфитом, содержащимся в определенном объеме проявителя. Оставшийся иод титруется раствором тиосульфата натрия по крахмалу. Содержание сульфита в проявителе определяется по разнице.

А. Приборы

1 коническая колба	300 мл
1 мерный цилиндр	25 мл
1 пипетка	25 мл
1 пипетка	5 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

соляная кислота 10 % — HCl

○ раствор крахмала

× 0,1 N раствор иода — J_2

× 0,1 N раствор тиосульфата натрия — $Na_2S_2O_3$

В. Проведение анализа

25 мл 0,1 N раствора иода помещают в коническую колбу, подкисляют 15 мл 10%-ной соляной кислоты; затем к этому раствору добавляют пипеткой 5 мл проявителя. После этого разбавляют немного дистиллированной водой. После прибавления 2—3 мл раствора крахмала титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора иода $\triangleq$ 6,302 мг сульфита натрия

$(A \times F_Y - V \times F_N) \times 1{,}26 =$ г сульфита натрия/л ($\pm$ 0,1 г/л)

A — количество 0,1 N раствора иода

F — фактор 0,1 N раствора иода

V — расход 0,1 N раствора тиосульфата натрия

F_N — фактор 0,1 N раствора тиосульфата натрия

Пробу проявителей, содержащих более чем 30 г сульфита натрия в литре, необходимо разбавить соответственно концентрации. Вычисленное количество сульфита натрия умножают на число соответственно разбавлению.

$(A \times F_Y - V \times F_N) \times 1{,}26 \times (1 + X) =$ г сульфита натрия/л

при разбавлении одной части проявителя X частями воды.

Методика анализа F 10

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ И СУЛЬФИТОВ.

Тиосульфат натрия и соответствующий сульфит определяются совместно в одном определении титрованием 0,1 N раствором иода по крахмалу. Во втором иодометрическом определении сульфит маскируется перед титрованием формальдегидом и затем определяется только тиосульфат натрия. Содержание соответствующего сульфита устанавливается по разнице.

А. Приборы

1 коническая колба	300 мл
1 мерный цилиндр	20 мл
1 мерная колба	100 мл
1 пипетка	10 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

▲ 2 N серная кислота — H_2SO_4
раствор формальдегида 30 % — HCHO
уксусная кислота 40 % — CH_3COOH
раствор едкого натра 4 % — NaOH
○ раствор фенолфталеина
○ раствор крахмала
╳ 0,1 N раствор иода

В. Проведение анализа

1. Определение общего содержания

10 мл фиксажа переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл. Затем их разбавляют до метки дистиллированной водой. Из колбы отбирают 10 мл и прибавляют к 20 мл 2 N серной кислоты и 2—3 мл раствора крахмала. После этого титруют 0,1 N раствором иода до синей окраски.

2. Определение тиосульфата натрия

К 10 мл разбавленного фиксажа прибавляют 5 мл 30%-ного раствора формальдегида и 2—3 капли раствора фенолфталеина. После этого прибавляется 4%-ный раствор едкого натра до момента появления красной окраски. Раствор оставляют стоять две минуты. Затем прибавляют 10 мл 10%-ной уксусной кислоты. После добавления 2—3 мл раствора крахмала титруют 0,1 N раствором иода до появления синего окрашивания.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора ≙ 15,811 мг тиосульфата натрия безв.
≙ 24,818 мг тиосульфата натрия с $5H_2O$
≙ 5,558 мг метабисульфита калия
≙ 6,303 мг сульфита натрия
≙ 5,203 мг кислого сернистокислого натрия

Содержание тиосульфата калия:

$V_2 \times F \times 15{,}8 =$ г тиосульфата натрия безв./л ($\pm$ 1 г л)
$V_2 \times F \times 24{,}8 =$ г тиосульфата натрия с $5H_2O$/л ($\pm$ 1 г/л)

Содержание метабисульфита калия:

$(V_1—V_2) \times F \times 5{,}56 =$ г метабисульфита калия/л ($\pm$ 0,1 г/л)

Содержание сульфита натрия:

$(V_1—V_2) \times F \times 6{,}30 =$ г сульфита натрия/л ($\pm$ 0,1 г л)

Содержание кислого сернистокислого натрия:

$(V_1—V_2) \times F \times 5{,}20 =$ г кислого сернистокислого натрия/л ($\pm$ 0,1 г/л)

V_1 — расход 0,1 N раствора иода — совместное определение

V_2 — расход 0,1 N раствора иода — определение тиосульфата натрия

F — фактор 0,1 N раствора иода

Методика анализа F 15

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ФИКСАЖАХ БЕЗ СУЛЬФИТА

Тиосульфат натрия определяется прямым титрованием 0,1 N раствором иода по крахмалу.

А. Приборы

1 коническа колба	300 мл
1 мерная колба	250 мл
1 пипетка	25 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

○ раствор крахмала
× 0,1 N раствор иода — J_2

В. Проведение анализа

25 мл фиксажа переносят пипеткой в мерную колбу и разбавляют до 250 мл дистиллированной водой. От этого раствора отбирают 25 мл в коническую колбу, разбавляют дистиллированной водой примерно до 100 мл, прибавляют раствор крахмала и титруют 0,1 N раствором иода до синей окраски.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора иода ≙ 15,8 мг тиосульфата натрия безв.
≙ 24,8 мг тиосульфата натрия с $5H_2O$

$V \times F \times 6{,}324 =$ г тиосульфата натрия безв./л (± 1 г/л)
$V \times F \times 9{,}927 =$ г тиосульфата натрия с $5H_2O$/л (± 1 г/л)
V — расход 0,1 N раствора иода
F — фактор 0,1 N раствора иода

Методика анализа F 50

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА

Серебро определяется в фиксажах прямым потенциометрическим титрованием раствором тиомочевины в щелочной среде. Титрование основано на взаимодействии тиосульфатного комплекса серебра в фиксаже с тиомочевной с образованием сульфида серебра и цианамида.

А. Приборы

1 прибор для измерения pH
1 серебряный электрод
1 электрод серебро-хлорид серебра
1 мешалка

1 химический стакан	250 мл
1 мерный цилиндр	25 мл
1 пипетка	20 мл
1 бюретка	25 мл

Б. Реактивы

▲ 1 N раствор едкого натра — NaOH
╳ 0,2 N раствор тиомочевины — $SC(NH_2)_2$

В. Проведение анализа

20 мл фиксажа переносят пипеткой в химический стакан, разбавляют дистиллированной водой примерно до 200 мл и прибавляют 25 мл раствора едкого натра. Раствор титруется при перемешивании 0,2 N раствором тиомочевины с системой электродов серебро-/серебро-хлорид серебра порциями по 0,2 мл.

Г. Расчет

1 мл 0,2 N раствора тиомочевины ≙ 21,574 мг серебра
V ╳ F ╳ 1,08 = г серебра/л (± 0,1 г/л)
V — расход 0,2 N раствора тиомочевины (± 0,05 мл)
F — фактор 0,2 N раствора тиомочевины.

Методика анализа B 11

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРРИЦИАНИДА КАЛИЯ

К определенному количеству отбеливающего раствора прибавляют подкисленный раствор иодида калия. Выделившийся иод титруют по методу обратного титрования раствором тиосульфата натрия по крахмалу.

А. Приборы

1 коническая колба	300 мл
1 мерный цилиндр	25 мл
1 пипетка	5 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

иодид калия — KJ
соляная кислота конц. — HCl
сульфат цинка — $ZnSO_4$
○ раствор крахмала
× 0,1 N раствор тиосульфата натрия — $Na_2S_2O_3$

В. Проведение анализа

В конической колбе растворяют 2 г иодида калия в приблизительно 100 мл дистиллированной воды. Затем прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и сульфат цинка на кончике шпателя. После этого к раствору прибавляют пипеткой 5 мл отбеливающего раствора. Немного погодя приливают 2—3 мл раствора крахмала и оттитровывают выделившийся иод 0,1 N раствором тиосульфата натрия. Точка эквивалентности будет достигнута в момент исчезновения синей окраски.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора тиосульфата натрия ≙ 32,926 мг феррицианида калия
V × F × 6,58 = г феррицианида калия/л (± 0,5 г/л)
V — расход 0,1 N раствора тиосульфата натрия
F — фактор 0,1 N раствора тиосульфата натрия

Методика анализа B 12

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИХРОМАТА КАЛИЯ

К определенному количеству отбеливающего раствора прибавляют подкисленный раствор иодида калия. Выделившийся иод титруется по методу обратного титрования раствором тиосульфата натрия по крахмалу.

А. Приборы

1 коническая колба	300 мл
1 мерный цилиндр	100 мл
1 мерный цилиндр	50 мл
1 пипетка	25 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

▲ 0,2 N раствор иодида калия — KJ
▲ 2 N соляная кислота — HCl
○ раствор крахмала
╳ 0,1 N раствор тиосульфата натрия — $Na_2S_2O_3$

В. Проведение анализа

В коническую колбу помещают 75 мл 0,2 N раствора иодида калия и 40 мл 2 N соляной кислоты. Сюда же прибавляют пипеткой 25 мл отбеливающего раствора или раствора из обращаемой ванны.

Раствор интенсивно встряхивают и оставляют стоять в течение трех минут. Затем титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия до появления светло-желтой окраски. После прибавления 1—2 мл раствора крахмала титруют до точки эквивалентности, которая будет достигнута при появлении светло-синей окраски.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора тиосульфата натрия ≙ 4,903 мг бихромата калия
V ╳ F ╳ 0,196 = г бихромата калия/л (± 0,01 г/л)
V — расход 0,1 N раствора тиосульфата натрия
F — фактор 0,1 N раствора тиосульфата натрия

Методика анализа B 31

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДА КАЛИЯ В ОТБЕЛИВАЮЩИХ ВАННАХ С ФЕРРИЦИАНИДОМ КАЛИЯ

Определекию бромида калия с помощью нитрата серебра мешают гексацианоферроат- и гексацианоферриатионы. Их отделяют осаждением ионами кадмия. Затем бромид калия титруют потенциометрически раствором нитрата серебра.

А. Приборы

1 прибор для измерения pH
1 серебряный электрод
1 электрод серебро-хлорид серебра
1 мешалка
1 фильтрующее устройство (коническая колба со стеклянной воронкой и плотным фильтром)

1 химический стакан	250 мл
1 мерный цилиндр	50 мл
1 мерная колба	100 мл
1 пипетка	50 мл
1 пипетка	10 мл
1 бюретка	25 мл

Б. Реактивы

пиросульфат калия — $K_2S_2O_7$
калиево-алюминиевые квасцы — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
серная кислота 35 % — H_2SO_4
▲ раствор нитрата кадмия — $Cd(NO_3)_2$ (осторожно — яд!)
╳ 0,1 N раствор нитрата серебра — $AgNO_3$

В. Проведение анализа

10 мл отбеливающего раствора переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл и прибавляют примерно 25 мл раствора нитрата кадмия. Разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Затем раствор фильтруют с помощью фильтрующего устройства (два плотных фильтра, перед фильтрованием сухие). 50 мл прозрачного раствора переносят пипеткой в химический стакан, разбавляют примерно 100 мл дистиллированной воды и подкисляют 25 мл 35%ной серной кислоты. После прибавления примерно 0,5 г пиросульфата калия и 10 г калиево-алюминиевых квасцов титруют потенциометрически 0,1 N раствором нитрата серебра с системой электродов серебро/серебро-хлорид серебра порциями по 0,2 мл.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора нитрата серебра $\triangleq$ 11,901 мг бромида калия
$V \times F \times 2{,}38 =$ г бромида калия/л ($\pm$ 0,1 г/л)
V — расход 0,1 N раствора нитрата серебра ($\pm$ 0,05 мл)
F — фактор 0,1 N раствора нитрата серебра

Методика анализа B 32

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДА КАЛИЯ В ОТБЕЛИВАЮЩИХ ВАННАХ С БИХРОМАТОМ КАЛИЯ

Бихромат калия мешает титрованию бромида калия нитратом серебра, в то время как в методе с нитратом ртути определяются только бромид-ионы. Основой для предлагаемого определения является взаимодействие ионов двухвалентной ртути и бромид-ионов с образованием недиссоциирующего бромида ртути. Реакция проходит в кислой среде.

А. Приборы

1 прибор для измерения pH
1 серебряный электрод
1 каломельный электрод (заполненный насыщенным раствором нитрата калия)
1 мешалка

1	химический стакан	250 мл
1	мерный цилиндр	100 мл
1	мерный цилиндр	50 мл
1	пипетка	5 мл
1	бюретка	50 мл

Б. Реактивы

▲ 0,1 N серная кислота — H_2SO_4
╳ 0,05 N раствор нитрата ртути — $Hg(NO_3)_2$ (осторожно — яд!)

В. Проведение анализа

5 мл отбеливающего раствора переносят пипеткой в химический стакан и прибавляют 35 мл 1 N серной кислоты. Затем разбавляют дистиллированной водой примерно до 100 мл. Эту пробу титруют потенциометрически при перемешивании 0,05 N раствором нитрата ртути с системой электродов серебро/каломельный электрод (заполненный насыщенным раствором нитрата калия) порциями по 0,5 мл.

Г. Расчет

1 мл 0,05 N раствора нитрата ртути ≙ 5,951 мг бромида калия
V ╳ F ╳ 1,19 = г бромида калия/л (± 0,1 г/л)
V — расход 0,05 N раствора нитрата серебра (± 0,1 мл)
F — фактор 0,05 N раствора нитрата серебра

Методика анализа В 50

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ

Ферроцианид калия определяется в кислой среде прямым потенциометрическим титрованием раствором перманганата калия.

А. Приборы

1 прибор для измерения pH	
1 платиновый электрод	
1 каломельный электрод	
1 мешалка	
1 химический стакан	250 мл
1 мерный цилиндр	10 мл
1 пипетка	5 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

▲ 2 N соляная кислота — HCl

╳ 0,1 N раствор перманганата калия — $KMnO_4$

В. Проведение анализа

5 мл отбеливающего раствора переносят пипеткой в химический стакан и разбавляют дистиллированной водой примерно до 100 мл. Раствор подкисляется 3 мл 2 N соляной кислоты и затем титруется потенциометрически 0,1 N раствором перманганата калия порциями по 0,2 мл. В точке эквивалентности наблюдается не слишком отчетливое изменение окраски в красно-фиолетовую.

Г. Расчет

1 мл 0,1 N раствора перманганата калия ≙ 36,836 мг ферроцианида калия

V ╳ F ╳ 7,36 = г ферроцианида калия/л (± 0,5 г/л)

V — расход 0,1 N раствора перманганата калия (± 0,05 мл)

F — фактор 0,1 N раствора перманганата калия

Методика анализа S 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТКОВ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ПЛЕНКЕ

Тиосульфат натрия вызывает в контрольном растворе, содержащем бромид калия и хлорид ртути-(II), помутнение (опалесценцию). Кусок испытуемой пленки помещают в определенное количество контрольного раствора. Одновременно составляется раствор сравнения, который демонстрирует верхнее значение допустимого помутнения. Проба является достаточно промытой, если помутнение раствора с пленкой не сильнее чем раствора сравнения. Определение должно быть выполнено не позднее 24 часов после обработки.

А. Приборы

1 мерная колба	1000 мл
1 мерная колба	200 мл
1 пипетка	5 мл
1 пипетка для ядов	10 мл
пробирки	

Б. Реактивы

▲ контрольный раствор — осторожно-яд!
тиосульфат натрия безв. или крист. чда — $Na_2S_2O_3$ или $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

В. Проведение анализа

Предварительно необходимо приготовить раствор сравнения. Для этого растворяют 1,57 ± 0,01 г крист. тиосульфата натрия марки чда ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) или 1,00 ± 0,01 г безв. тиосульфата натрия марки чда в 750 мл дистиллированной воды при комнатной температуре и после полного растворения и тщательного перемешивания разбавляют до 1 л. От этого основного раствора отбираются пипеткой 5 мл и разбавляются дистиллированной водой точно до метки в мерной колбе на 200 мл. Основной раствор может быть использован в течение 5—6 дней, в то время как приготовленный из него раствор сравнения готовится для каждого определения вновь.

Из предназначенной для исследования пленки нужно вырезать кусок размером 65 мм x 10 мм, который по своей оптической плотности должен соответствовать среднему значению. Его складывают таким образом, чтобы в пробирке было обеспечено полное смачивание.

Затем с помощью пипетки для ядов в три пробирки помещаются по 1 мл совершенно прозрачного контрольного раствора. К одной пробе прибавляется 0,1 мл раствора сравнения. Раствор тиосульфата должен попадать прямо в контрольный раствор, чтобы капли не оставались на стенках или в пипетке. В одну пробирку не добавляют тиосульфата. В третью пробирку помещается проба таким образом, чтобы она полностью была покрыта контрольным раствором и на ней не было бы пузырьков воздуха.

Все три пробирки оставляют стоять 15 мин. без перемешивания. Тиосульфат образует в контрольном растворе помутнение, которое поднимается наверх. При осторожном встряхивании оно распределяется равномерно.

Перед определением пленку необходимо удалить. Оценка пробы проводится на темном фоне при наклонно падающем с противоположной стороны освещении (по возможности люминесцентная трубка дневного света). Если помутнение раствора с пленкой слабее или в крайнем случае такое же, как и в пробирке с раствором сравнения, исследуемая пленка достаточно промыта.

Метод требует очень точного выполнения и опыта.

Методика анализа S 28

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ КИСЛОТНОСТИ

При определении общей кислотности охватывается сумма кисло реагирующих буферных веществ. Для этого определенный объем раствора обработки титруется 0,1 N раствором едкого натра по фенолфталеину. В момент изменения окраски буферные вещества нейтрализуются. Общая кислотность выражается относительной величиной, рассчитанной на один миллилитр образца.

А. Приборы

1 широкогорлая коническая колба	300 мл
1 мерная колба	100 мл
1 пипетка	10 мл
1 пипетка	5 мл
1 бюретка	50 мл

Б. Реактивы

○ раствор фенолфталеина
× 0,1 N раствор едкого натра — NaOH

В. Проведение анализа

Приготовление образца:

1. Останавливающие, останавливающие фиксирующие и фиксажные ванны.
   5 мл раствора обработки переносят пипеткой в коническую колбу, прибавляют примерно 100 мл дистиллированной воды и 2—3 капли раствора фенолфталеина.
2. Отбеливающие ванны с феррицианидом калия (свежие и регенерированные)
   10 мл раствора переносят пипеткой в коническую колбу и прибавляют примерно 100 мл дистиллированной воды и 2—3 капли раствора фенолфталеина.
3. Отбеливающие ванны с бихроматом калия (свежие и регенерированные)
   10 мл раствора переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл. Разбавляют дистиллированной водой точно до метки. От этого раствора отбирают пипеткой 10 мл в коническую колбу, прибавляют примерно 100 мл дистиллированной воды и 2—3 капли раствора фенолфталеина.

Приготовленная таким образом проба титруется 0,1 N раствором едкого натра до появления розовой окраски.

Г. Расчет

1. Останавливающие, останавливающие фиксирующие и фиксажные ванны.
   $V \times F \times 0{,}2 =$ общая кислотность ($\pm$ 0,1)
2. Отбеливающие ванны с феррицианидом калия (свежие и регенерированные)
   $V \times F \times 0{,}1 =$ общая кислотность ($\pm$ 0,1)
3. Отбеливающие ванны с бихроматом калия (свежие и регенерированные)
   $V \times F =$ общая кислотность ($\pm$ 0,1)
   V — расход 0,1 N раствора едкого натра
   F — фактор 0,1 N раствора едкого натра

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ

Концентрация необходимых для титрования рабочих растворов (титрованных растворов) должна быть точно известна. По возможности необходимо использовать предлагаемые промышленностью титрованные растворы. Их концентрация точно контролируется и соответствует данному значению. Фактор, включенный в расчетные уравнения отдельных методов анализа, при использовании таких титрованных растворов равняется единице.

Если промышленно изготовленных стандартных растворов нет, необходимо их приготовить самим. После приготовления проверяется их отклонение от нужной концентрации. Эти отклонения учитываются поправкой, которую вводят всякий раз при расчете результатов анализа. В заключение мы предлагаем цельную систему для приготовления и стандартизации всех титрованных растворов, которые необходимы для анализа обрабатывающих ванн для ORWO — кинопленок и плёнок для телевидения.

Кроме того приведены прописи для приготовления индикаторов и других растворов.

Титрованные растворы

1. 0,05 N раствор нитрита натрия ×

E 11

Приготовление:

Взвешивают точно 3,5 г нитрита натрия ($NaNO_2$) марки чда и растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. Затем разбавляют до метки.

Определение фактора:

25 мл 0,1 N раствора перманганата калия (см. 11.) помещают в коническую колбу на 300 мл, прибавляют примерно 40 мл 25%-ной свободной от пыли серной кислоты и разбавляют раствор дистиллированной водой. Нагревают до 40 °C и титруют до обесцвечивания раствором нитрита натрия. Титровать нужно медленно, так как реакция в конце титрования несколько замедляется. Переход от красной окраски до обесцвечивания совершается не сразу. Определение фактора проводится трижды и рассчитывается среднее значение.

Расчет фактора:

$$F_N = \frac{50}{V_N} \times F_K$$

F_N — фактор 0,05 N раствора нитрита натрия

V_N — расход 0,05 N раствора нитрита натрия

F_K — фактор 0,1 N раствора перманганата калия

2. 0,05 N и 0,1 N раствор церия (IV) ×

E 12 E 16 E 18

Приготовление:

Для приготовления 0,05 N раствора церия (IV) растворяют 29,2 г церия (IV) — аммония азотнокислого [$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$] в 30 мл концентрированной серной кислоты в мерной колбе на 1 л. Затем перемешивают примерно одну минуту и осторожно добавляют 80—100 мл дистиллированной воды. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока вся навеска не растворится. После охлаждения разбавляют до 1 л.

В качестве исходного вещества может использоваться также сульфат церия (IV). В этом случае 1 л 1 N серной кислоты в двухлитровой широкогорлой колбе нагревают выше 70 °C. Там же небольшими порциями при интенсивном перемешивании растворяют в общей сложности 20,2 г сульфата церия (IV) [$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$]. Дают этому раствору медленно охладиться до комнатной температуры и фильтруют от может быть имеющихся примесей (использовать стеклянные фильтры, а не бумажные!)

Для приготовления 0,1 N раствора церия (IV) взвешивают двойное количество соли церия (IV) : 58,4 г церия (IV) — аммония азотнокислого или 40,4 г сульфата церия (IV).

Определение фактора:

На аналитических весах взвешивают точно 200 мг иодида калия (KJ) марки чда, помещают навеску в широкогорлую колбу на 500 мл и прибавляют 25 мл ацетона и 15 мл 7 N серной кислоты. Разбавляют дистиллированной водой до 250 мл. Затем прибавляют 1—2 капли раствора ферроина и титруют раствором церия (IУ) до изменения окраски из красной в синюю. Определение фактора проводится трижды и рассчитывается среднее значение.

Расчет фактора 0,05 N раствора церия (IУ):

$$F = \frac{21{,}10}{V}$$

F — фактор 0,05 N раствора церия (IУ)
V — расход 0,05 N раствора церия (IУ)

Расчет фактора 0,1 N раствора церия (IУ):

$$F = \frac{12{,}05}{V}$$

F — фактор 0,1 N раствора церия (IУ)
V — расход 0,1 N раствора церия (IУ)

3. 0,01 N раствор феррицианида калия × E 17

Приготовление:

3,3 г феррицианида калия $K_3[Fe(CN)_6]$ марки чда растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. Затем разбавляют до метки.
Определение фактора:
В коническую колбу на 300 мл переносят с помощью пипетки 100 мл раствора феррицианида калия и добавляют по 1 г иодида калия и сульфата цинка марки чда. Примерно через 2 мин. выделившийся иод титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия (см. 6.) по крахмалу, используя бюретку на 25 мл.
Расчет фактора:

$$F_K = \frac{V_N}{10} \times F_N$$

F_K — фактор 0,01 N раствора феррицианида калия
V_N — расход 0,1 N раствора тиосульфата натрия
F_N — фактор 0,1 N раствора тиосульфата натрия

4. 0,1 N соляная кислота × E 20

Приготовление:

Из соляной кислоты марки чда нужно соответствующим разбавлением приготовить 0,1 N соляную кислоту.
0,1 N соляная кислота = 3,646 г HCl/л

Концентрация используемой соляной кислоты	Количество x%-ной соляной кислоты на 1 л для приготовления 0,1 N соляной кислоты
10 % = 104,7 г HCl л	34,8 мл
20 % = 219,6 г HCl л	16,6 мл
30 % = 344,8 г HCl л	10,6 мл
40 % = 479,2 г HCl л	7,6 мл

Определение фактора:

Точно взвешивают 3 навески по 0,150 г безв. карбоната калия (K_2CO_3) марки чда. Карбонат калия предварительно сушат в течение 1 часа при 105 °C. Растворяют навески в конической колбе на 300 мл в примерно 100 мл дистиллированной воды. После прибавления одной капли метилоранжа титруют соляной кислотой. Незадолго до конца титрования образец необходимо прокипятить 2—3 мин. для удаления выделившейся угольной кислоты. После охлаждения титруют как обычно до изменения окраски. За израсходованный объем берут среднее для трех проб значение.

Расчет фактора:

$$F = \frac{21{,}7}{V}$$

F — фактор 0,1 N соляной кислоты
V — расход 0,1 N соляной кислоты

5. 0,1 N раствор нитрата серебра

× E 30 E 36 E 37 B 31

Приготовление:

Взвешивают 17 г нитрата серебра ($AgNO_3$) марки чда, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и разбавляют до метки.

Определение фактора:

20 мл 0,1 N соляной кислоты (см. 4.) помещают в химический стакан на 400 мл, разбавляют примерно до 200 мл дистиллированной водой и титруют потенциометрически, используя серебряный электрод. Титрование проводят трижды и рассчитывают расход титранта как среднее для трех проб значение.

Расчет фактора:

$$F_A = \frac{20}{V_A} \times F_S$$

F_A — фактор 0,1 N раствора нитрата серебра
V_A — расход 0,1 N раствора нитрата серебра
F_S — фактор 0,1 N соляной кислоты

6. 0,1 N раствор тиосульфата натрия ×

E 36	E 46
B 11	B 12

Приготовление:

Взвешивают 25 г крист. тиосульфата натрия $Na_2S_2O_5 \cdot 5H_2O$ марки чда в мерной колбе на 1 л, прибавляют для повышения устойчивости раствора 3,8 г буры и разбавляют до метки кипяченой дистиллированной водой.

Определение фактора:

Растворяют 3,567 г (точная навеска) иодата калия /KJO_3/ марки чда в дистиллированной воде и разбавляют затем в мерной колбе на 1 л до метки. Отбирают пипеткой 50 мл этого раствора в коническую колбу на 300 мл. Растворяют там же 1—2 г иодида калия, разбавляют дистиллированной водой примерно до 100 мл и подкисляют 1 мл конц. соляной кислоты. Выделившийся иод оттитровывают тотчас же раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски. Затем к раствору прибавляют примерно 2 мл раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания. Определение проводится трижды и рассчитывается среднее значение.

Расчет фактора:

$$F = \frac{50}{V}$$

F — фактор 0,1 N раствора тиосульфата натрия
V — расход 0,1 N раствора тиосульфата натрия

7. 0,1 N раствор иода ×

E 41	E 46
F 10	F 15

Приготовление:

Растворяют 20—25 г иодида калия в примерно 50 мл дистиллированной воды. Затем взвешивают 12,8 г (точная навеска) иода /J_2/ марки чда и растворяют в растворе иодида калия. В заключение разбавляют при постоянном перемешивании в мерной колбе на 1 л до метки.

Определение фактора:

Отбирают пипеткой 20 мл 0,1 N раствора иода в коническую колбу на 300 мл, разбавляют примерно до 100 мл дистиллированной водой и добавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты. Затем титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия (см. 6.) сначала до светло-желтой окраски, а после прибавления примерно 2 мл раствора крахмала до обесцвечивания. Рассчитывают среднее из трех титрований.

Расчет фактора:

$$F_J = \frac{V_N}{20} \times F_N$$

F_J — фактор 0,1 N раствора иода
V_N — расход 0,1 N раствора тиосульфата натрия
F_N — фактор 0,1 N раствора тиосульфата натрия

8. 0,1 N раствор едкого натра

E 42 S 20

Приготовление:

Взвешивают точно 4 г гидроокиси натрия /NaOH/ марки чда и растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. Затем разбавляют до метки.

Определение фактора:

20 мл 0,1 N соляной кислоты (см. 4.) помещают в коническую колбу на 300 мл и разбавляют дистиллированной водой примерно до 100 мл. После прибавления одной капли раствора метилоранжа титруют раствором едкого натра до изменения окраски из красной в оранжевую. Берут среднее из трех определений.

Расчет фактора:

$$F_N = \frac{20}{V_N} \times F_S$$

F_N — фактор 0,1 N раствора едкого натра
V_N — расход 0,1 N раствора едкого натра
F_S — фактор 0,1 N соляной кислоты

9. 0,2 N раствор тиомочевины

F 50

Приготовление:

8 г тиомочевины /$SC(NH_2)_2$/ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до метки в мерной колбе на 1 л.

Определение фактора:

В химический стакан на 500 мл отмеривают пипеткой 30 мл 0,1 N раствора нитрата серебра (см. 5.). Сюда же приливают 20 мл свежего фиксажа (без серебра), разбавляют дистиллированной водой до примерно 200 мл и добавляют 25 мл 1 N раствора едкого натра. Раствор титруется потенциометрически при перемешивании раствором тиомочевины с применением серебряного электрода. Берут среднее из трех определений.

Расчет фактора:

$$F_T = \frac{15}{V_T} \times F_S$$

F_T — фактор 0,2 N раствора тиомочевины
V_T — расход 0,2 N раствора тиомочевины
F_S — фактор 0,1 N раствора нитрата серебра

10. 0,05 N раствор нитрата ртути ×

B 32

Приготовление:

8,6 г нитрата ртути /$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$/ марки чда растворяют в мерной колбе на 1 л в примерно 500 мл дистиллированной воды, содержащей 5 мл конц. азотной кислоты. Затем разбавляют дистиллированной водой до метки.

Определение фактора:

Взвешивают 0,119 г (точная навеска) бромида калия /KBr/ марки чда в химическом стакане на 250 мл и растворяют навеску в 5 мл 7 N серной кислоты и 100 мл дистиллированной воды. Эту пробу титруют раствором нитрата ртути потенциометрически с системой электродов серебро-/серебро-хлорид серебра. Из трех определений берут среднее значение.

Расчет фактора:

$$F = \frac{20}{V}$$

F — фактор 0,05 N раствора нитрата ртути
V — расход 0,05 N раствора нитрата ртути

11. 0,1 N раствор перманганата калия. ×

B 50

Приготовление:

Взвешивают 3,2 г перманганата калия /$KMnO_4$/ и растворяют навеску в теплой дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. После охлаждения разбавляют до метки. Раствор оставляют стоять 10—14 дней для того, чтобы загрязнения (пыть, органические примеси в дистиллированной воде) окислились. Для хранения раствора необходимо пользоваться темной стеклянной посудой со стеклянной пробкой (резиновые или корковые пробки не рекомендуются). Горлышко склянки защищают от пыли перевернутым химическим стаканом. После стояния фильтруют раствор через стеклянный или фарфоровый фильтр (не пользоваться бумажным фильтром, т. к. он восстанавливает перманганат калия) для удаления продуктов реакции, особенно двуокиси марганца. Последняя вследствие ее каталического действия стала бы разлагать перманганат калия.

Определение фактора:

Взвешивают три навески по 0,140 г высушенного оксалата натрия /$Na_2C_2O_4$/ марки чда в конической колбе на 300 мл. Оксалат натрия высушивают предварительно в течение двух часов при 200 °C. Растворяют навеску в примерно 200 мл дистиллированной воды и прибавляют 10—15 мл 25%-ной свободной от пыли серной кислоты. Разбавленную серную кислоту необходимо перед этим прокипятить 10 мин. для коагуляции частичек пыли. Все три пробы нагревают до 80 °C и титруют

горячими раствором перманганата калия до появления первого устойчивого розового окрашивания. При этом нужно учесть, что реакция в начале протекает очень медленно. Из трех титрований берут среднее значение.

Расчет фактора:

$$F = \frac{20{,}9}{V}$$

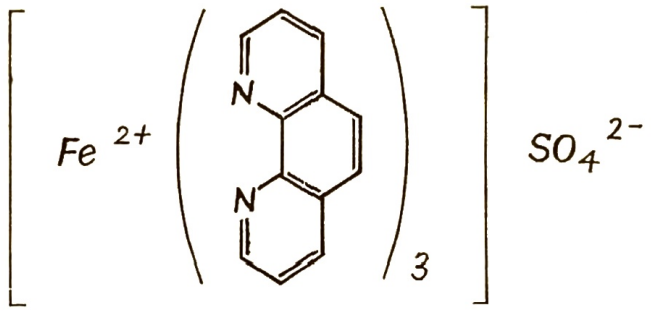
F — фактор 0,1 N раствора перманганата калия
V — расход 0,1 N раствора перманганата калия

Растворы индикаторов

1. Раствор ферроина ○

E 12 E 16 E 18

Индикатор: три-1,10-фенантролин-ферро(II)-сульфат



Редокс-индикатор с изменением окраски от слабо голубой (окисленная форма) до интенсивно красной (восстановленная форма)

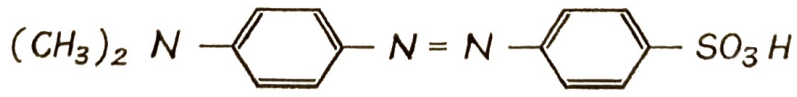
Приготовление:

0,025 М раствор ферроина готовят растворением 1,624 г гидрохлорида фенантролина и 0,695 г сульфата железа (II) в 100 мл дистиллированной воды.

2. Раствор метилового оранжевого ○

E 20

Индикатор: n-диметиламиназо-n-бензолсульфонат натрия



Цветной индикатор с переходом окраски из красной (кислая среда) в оранжевую (щелочная среда) в области pH 3,0 . . . 4,4

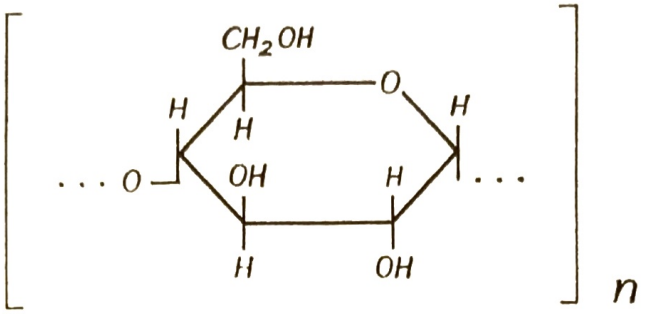
Приготовление:

Готовят 0,1%-ный водный раствор, например, 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

3. Раствор крахмала ○

Индикатор: растворимый крахмал

E 36 E 41 E 46 F 10
F 15 B 11 B 12



Цветной индикатор специально для иодометрических титрований с переходом окраски от бесцветной (в отсутствии свободного иода) до синей (избыток иода).

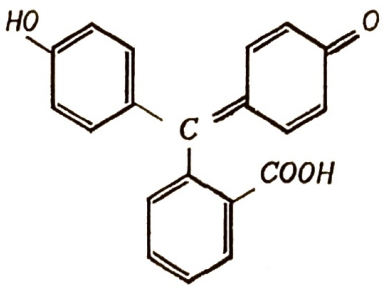
Приготовление:

5 г растворимого крахмала растворяют в 50 мл холодной дистиллированной воды, затем кашицу вливают в 450 мл кипящей дистиллированной воды. После охлаждения раствор фильтруют. При хранении в холодильнике его можно использовать в течение 14 дней.

4. Раствор фенолфталеина. ○

Индикатор: фенолфталеин

F 10 S 20



Цветной индикатор с переходом окраски от бесцветной (кислая среда) до красной (щелочная среда) в области 8,2 . . . 10,1

Приготовление:
Готовят 0,1%-ный раствор в 70%-ном этаноле, например, 0,1 г фенолфталеина растворяют в 100 мл 70%-ного этанола.

Прочие растворы

1. 7 N, 2 N, 1 N и 0,1 N серная кислота ▲

E 12 E 16 E 17 E 18 E 30
E 36 E 37 E 42 F 10 B 32

К 500 мл дистиллированной воды осторожно при интенсивном перемешивании прибавляют для приготовления 7 N серной кислоты 190 мл

конц. серной кислоты, 2 N серной кислоты 55 мл конц. серной кислоты, 1 N серной кислоты 27 мл конц. серной кислоты.
При этом необходимо одеть защитные очки. После охлаждения разбавляют до 1 л. 0,1 N серную кислоту готовят разбавлением 1 N кислоты дистиллированной водой в соотношении 1:9.

2. Фосфатный буферный раствор pH 7,9 ▲ E16 E 18

245 г гидроокиси калия (KOH) растворяют в 500 мл дистиллированной воды. Затем прибавляют 820 г первичного фосфорнокислого калия (KH_2PO_4) и разбавляют до 1 л. Значение pH должно быть при комнатной температуре точно 7,9. При отклонениях можно устанавливать требуемое значение добавлением гидроокиси калия или первичного фосфорнокислого калия.

3. Этиловый эфир уксусной кислоты (насыщенный водой) ▲ E16 E 18

К 900 мл этилацетата в делительной воронке на 2 л прибавляют 100 мл дистиллированной воды и интенсивно перемешивают в течение 30 секунд. После разделения слоев нижнюю водную фазу сливают. Верхний прозрачный слой насыщенного водой этилацетата готов для использования.

4. Раствор сульфата в серной кислоте ▲ E 16

К 500 мл дистиллированной воды осторожно при интенсивном перемешивании прибавляют 98 мл конц. серной кислоты. При этом необходимо одеть защитные очки. Там же растворяют 142 г безводного сульфата натрия (Na_2SO_4) и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

5. 0,1 N раствор бромида калия ▲ E 36

12 г бромида калия растворяют в 500 мл дистиллированной воды и разбавляют затем до 1 л.

6. Раствор брома ▲ E 36

10 г безводного ацетата натрия (CH_3COONa) марки чда растворяют при нагревании в приблизительно 80 мл перегнанной ледяной уксусной кислоты. Фильтруют в мерную колбу на 100 мл, прибавляют после охлаждения 1 мл брома и разбавляют до 100 мл ледяной уксусной кислотой. Раствор устойчив в течение одного месяца.

7. 6%-ный раствор формальдегида pH 3,9 ▲ E 42

В химический стакан на 300 мл помещают 170 мл имеющегося в продаже 35%-ного раствора формальдегида (HCHO). Из бюретки при перемешивании прибавляют 1 N серную кислоту до pH 3,9. Измерение pH проводят со стеклянным электродом. Затем раствор переливают в мерную колбу на 1 л и разбавляют до метки дистиллированной водой. Перед использованием в методике S 55 нужно с помощью 0,1 N серной кислоты или гидроокиси натрия установить точное значение pH 3,9. Впоследствии эта корректура должна проводиться по крайней мере раз в день.

8. 1 N раствор едкого натра. ▲ F 50

40 г гидроокиси натрия (NaOH) растворяют в 500 мл дистиллированной воды. Затем разбавляют до 1 л.

9. 0,2 N раствор иодида калия ▲ B 12

33 г иодида калия (KJ) растворяют в 500 мл дистиллированной воды и разбавляют до 1 л.

10. 2 N соляная кислота ▲ B 12 B 50

150 мл конц. соляной кислоты разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

11. Раствор нитрата кадмия ▲ B 31

200 г нитрата кадмия $/Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O/$ растворяют в 800 мл дистиллированной воды, затем прибавляют 20 мл конц. азотной кислоты. После этого раствор разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

12. Контрольный раствор для определения остаточного тиосульфата. ▲ S 10

В 750 мл теплой дистиллированной воды (около 20—50 °C) растворяют 25 г бромида калия (KBr) и 25 г хлорида ртути (II) ($HgCl_2$). Затем разбавляют дистиллированной водой до 1 л. После приготовления раствору нужно стоять по крайней мере 12 часов прежде чем он готов к употреблению. Его следует хранить в темном прохладном месте в светлом стеклянном сосуде с притертой пробкой. Для наблюдения за раствором не рекомендуется использовать темную посуду. После появления беловатой мути раствором пользоваться нельзя.

ИЗМЕРЕНИЕ pH

Общие замечания

Любой используемый в фотографии раствор эффективен только в определенном интервале pH. pH влияет на результат комплекса фотографической обработки в такой же степени как и концентрация отдельных составных частей обрабатывающих ванн. Для поддержания постоянного значения pH большинство ванн содержит буферные системы. Они различны по своему образу действия и их влияние не безгранично. Поэтому необходим постоянный контроль pH. Это относится к любому фотографическому процессу обработки. Особая точность требуется при непрерывной машинной обработке пленок.

Для грубого измерения pH используется обычно лакмусовая бумага. Точность измерения составляет как правило одно значение pH. Специальная индикаторная бумага позволяет различать pH с точностью до 0,2, но даже она не удовлетворяет требованиям контроля ванн обработки кинопленок. Только измерение со стеклянным электродом гарантирует достаточно точные результаты.

Цепь измерения pH

Цепь измерения pH состоит из стеклянного электрода и электрода сравнения, связанных между собой прибором для точного измерения pH, с помощью которого фиксируется разница потенциалов между обоими электродами.

Шарик стеклянного электрода заполнен раствором с постоянным значением pH. При помещении электрода в испытуемый раствор относительно внутреннего наполнения образуется разница потенциалов, прямо пропорциональная разнице pH между внутренним наполнением и испытуемым раствором.

В последующей таблице приведены внутренние наполнения промышленно изготовляемых лабораторных стеклянных электродов и ожидаемые точки пересечения с абсциссой в мв-pH — диаграмме при измерении относительно электрода серебро-хлорид серебра (насыщенного). Если в качестве электрода сравнения используется насыщенный каломельный электрод, следует ожидать более высоких, примерно на 50 мв, значений разницы потенциалов.

pH внутреннего наполнения	точка пересечения с абсциссой (что означает разницу потенциалов = 0)
1,0	pH от 1 до 2
4,6	pH от 6 до 7
7,0	pH от 7 до 8

Чтобы добиться достаточного постоянства измерений, следует использовать стеклянный электрод только в определенном интервале pH. Контрольная

лаборатория обрабатывающего кинопленки предприятия должна располагать цепями измерения следующих областей pH:

A	pH < 8	(фиксажные и отбеливающие ванны)
B	pH > 8	(проявители кроме цветного негативного)
C	pH > 11	(цветной негативный проявитель)

Для цепей измерения A и B используют обычные лабораторные стеклянные электроды. Для цветного негативного проявителя и соответствующего регенерата необходима особая цепь измерения. Они находятся в критическом как для измерения, так и для поддержания постоянного значения интервале pH. Концентрация водородных ионов по сравнению с концентрацией ионов щелочных металлов настолько мала, что при использовании обычных стеклянных электродов результат измерения будет неверен вследствие щелочной ошибки. Эта ошибка исключается при использовании электрода из щелочеустойчивого высокотемпературного стекла. Для получения воспроизводимых результатов эти электроды не должны использоваться для измерений в других растворах.

Подходящими электродами сравнения являются электрод серебро-/хлорид серебра или насыщенный каломельный.

Измерение потенциала проводят с помощью точного pH-метра с точностью не менее $\pm$ 0,01 pH.

Калибровка цепи измерения и измерение pH.

Цепи измерения pH необходимо постоянно калибровать, чтобы добиться достаточной надежности результатов измерений. Калибровку проводят с помощью буферных растворов. Это могут быть имеющиеся в продаже или самостоятельно приготовленные буферные растворы. Рецептуры для приготовления приведены в конце этого раздела.

При калибровке и измерении необходимо следить за постоянством температуры. Цепь измерения должна быть собрана стабильно. Прибор для измерения следует защищать от влажности. Стеклянные электроды между измерениями необходимо помещать в дистиллированную воду. Каломельный электрод и электрод серебро-/хлорид серебра также помещают в дистиллированную воду или еще лучше в раствор хлорида калия.

Для проверки цепи измерения выбирают по крайней мере пять буферных растворов, охватывающих всю область измерения, и измеряют разницу потенциалов в милливольтах. Эти потенциалы и соответствующие значения pH наносят на график (рис. 2).

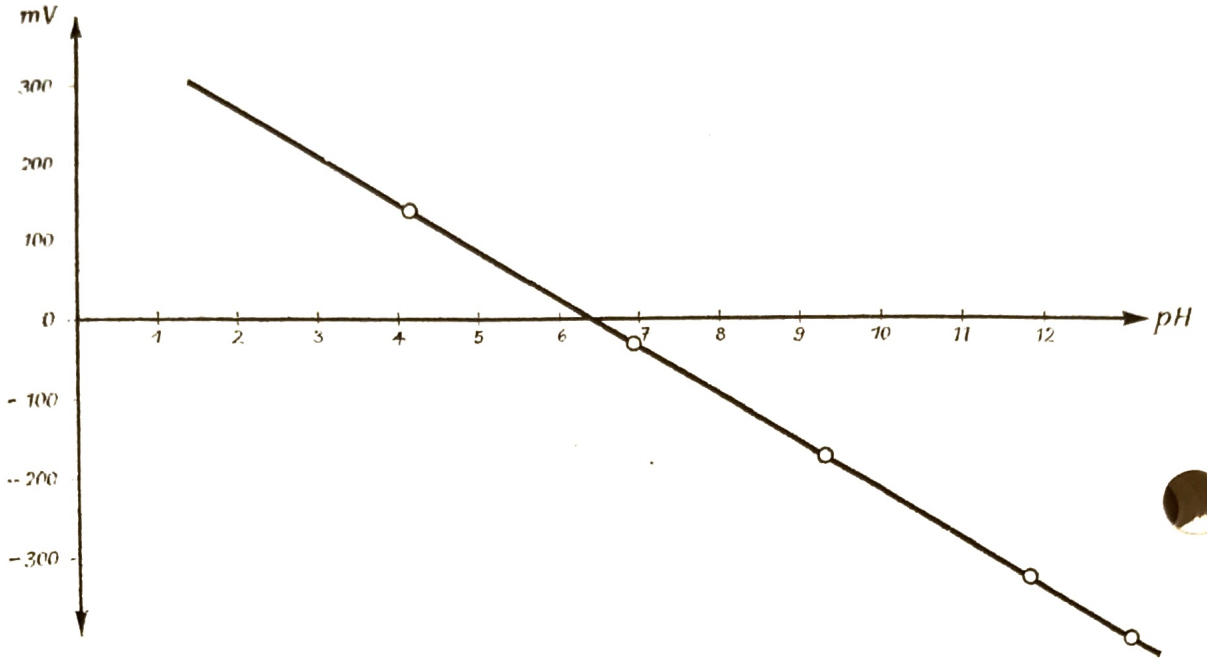


Рис. 2: Калибровочная для стеклянного электрода из щелочеустойчивого высокотемпературного стекла с внутренним наполнением pH 4,6 относительно насыщ. электрода серебро-/хлорид серебра.

Используемый электрод должен удовлетворять двум требованиям:

1. Линейность во всем интервале измерений
2. Крутой подъем между — 56 мв/pH и — 59 мв/pH

Если результат этой проверки цепи измерения положителен, проводят калибровку шкалы pH. Для измерительных цепей в интервалах A и B для этого достаточно двух буферных растворов. С помощью первого примерно в области pH 4 устанавливается ассиметрия на приборе. С помощью второго буферного раствора в области pH 9 определяется угол наклона. После этого система готова к измерению.

Значение pH можно снимать непосредственно с прибора.

Для калибровки измерительной цепи в области C необходимо использовать третий буферный раствор в интервале pH 12. Если при этом окажется, что при этих высоких значениях pH нарушается линейность работы электрода, но угол наклона еще достаточен, временное использование электрода возможно. Все же должна быть измерена разность потенциалов и по калибровочной найдено значение pH.

Калибровка измерительных цепей в интервалах A и B должна проводиться по крайней мере каждодневно, измерительной цепи C -по крайней мере каждые восемь часов.

Измерение значения pH проводят следующим образом:

1. Ополаскивают стеклянный электрод и электрод сравнения измеряемым раствором.
2. Помещают измеряемый раствор в термостатированную измерительную ячейку, вводят электроды и ждут 1—2 мин.
3. Измеряют pH при грубой настройке
4. Проводят точную настройку и измеряют pH.
5. Сливают измеряемый раствор и ополаскивают электроды и измерительную ячейку дистиллированной водой.
6. Помещают электроды в растворы на сохранение.

Буферные растворы для испытания и калибровки цепей измерения pH.

	pH при 25 °C	Темп. коэфф. pH/°C
0,05 М раствор монокалиевой соли фталевой кислоты	4,01	+ 0,0012
0,025 М раствор первичного фосфорнокислого калия 0,025 М раствор вторичного фосфорнокислого натрия	6,86	— 0,0028
0,01 М раствор буры	9,18	— 0,0062
0,0072 М раствор вторичного фосфорнокислого натрия 0,01 М раствор едкого натра	11,72	— 0,025
0,05 М раствор хлорида калия 0,132 М раствор едкого натра	13,00	— 0,033

ORWO

VEB FILMFABRIK WOLFEN Fotochemisches Kombinat

Mitglied der Internationalen Ökonomischen Organisation ASSOFOTO

4440 Wolfen 1 Deutsche Demokratische Republik

Ag 33-II-082-80 2000 IV-2-23 183 WP-Nr. 10.1-01-80 – russ. – Red.-Schluß Dez. 79